

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-80
	Analiza chemiczna wolframu	0897-02.03
	Oznaczanie zanieczyszczeń metalicznych	Zamiast BN-65/0897-02
	metodą spektrograficzną	Grupa katalogowa 0359

**1. Zasada metody.** Próbkki badane utlenione do postaci trójtlenku wolframu oraz próbkki wzorcowe zmieszane z proszkiem grafitowym, zawierające chlorek sodowy umieszcza się w kraterkach elektrod węglowych i wzbudza w łuku prądu stałego. Widma badanych próbek i wzorców są rejestrowane na wspólnej płycie fotograficznej. Na podstawie pomiarów fotometrycznych zaczernień linii pierwiastków w próbkach wzorcowych wykreśla się krzywe wzorcowe, z których następnie znajduje się stężenie pierwiastków w próbkach badanych.

### 2. Aparatura i przyrządy

- a) Spektrograf siatkowy, np. PGS-2 firmy Zeiss; analityczny zakres widma  $220 \div 350$  nm.
- b) Generator łuku prądu stałego jako źródło wzbudzenia.
- c) Spektroprojektor dowolnego typu.
- d) Mikrofotometr nie rejestrujący np. GII f-my Zeiss.
- e) Wylącznik do automatycznej regulacji czasu nasświetlania albo stoper.
- f) Tokarka do profilowania elektrod węglowych (np. zegarmistrzowska).
- g) Moździerz agatowy.
- h) Waga torsyjna.
- i) Piec oporowy do temperatury  $1000^{\circ}\text{C}$ .
- j) Suszarka laboratoryjna do temperatury  $250^{\circ}\text{C}$ .
- k) Tygle kwarcowe pojemności  $25 \div 30$  cm<sup>3</sup>.

### 3. Odczynniki i materiały pomocnicze

- a) Glinowy tlenek  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sp.cz.
- b) Srebra tlenek  $\text{Ag}_2\text{O}$ , sp.cz.
- c) Arsenu trójtlenek  $\text{As}_2\text{O}_3$ , sp.cz.
- d) Bizmutawy tlenek, sp.cz.
- e) Kobaltowo-kobaltowy tlenek  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sp.cz.

- f) Chromowy tlenek  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sp.cz.
- g) Miedziowy tlenek  $\text{CuO}$ , sp.cz.
- h) Żelazowy tlenek  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sp.cz.
- i) Magnezowy tlenek  $\text{MgO}$ , sp.cz.
- j) Manganawo-manganowy tlenek  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , sp.cz.
- k) Niklawy tlenek  $\text{NiO}$ , sp.cz.
- l) Ołowiawy tlenek  $\text{PbO}$ , sp.cz.
- l) Antymonu czterotlenek  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , sp.cz.
- m) Krzemu dwutlenek  $\text{SiO}_2$ , sp.cz.
- n) Cynowy tlenek  $\text{SnO}_2$ , sp.cz.
- o) Sodowy chlorek  $\text{NaCl}$ , sp.cz.
- p) Wolframu trójtlenek  $\text{WO}_3$ , czystość 99,999% jako podłoże do przygotowania wzorców
- r) Proszek grafitowy typ SU-602 firmy Topolcany
- s) Pręty węglowe  $\varnothing 6$  mm,  $l=200$  mm, typ RWO03 firmy Ringsdorfwerke
- t) Płyty fotograficzne WU1 firmy ORWO;  $9 \times 24$  cm,
- u) Wywoływacz Repro A71 firmy ORWO.
- w) Utrwalacz uniwersalny, kwaśny.
- y) Kwas octowy, roztwór 4-procentowy jako kąpiel przerywająca,
- z) Alun chromowo-potasowy, roztwór nasycony, jako kąpiel hartująca.

**4. Przygotowanie wzorców.** Sporządzić wzorec podstawowy A zawierający po 0,1% każdego z badanych

Zgłoszona przez Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy POLAM  
Ustanowiona przez Dyrektora Centralnego Ośrodka Badawczo-Rozwojowego POLAM dnia 31 grudnia 1980 r.  
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1981 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 5/1981 poz. 26)

pierwiastków, oraz 1% krzemu przeliczając wprowadzany dodatek na metal w stosunku do metalicznego wolframu. Wprowadzić badane pierwiastki w postaci ich tlenków do trójtlenku wolframu jako podłoża. Skład wzorca A podano w w tabl. 1, w której masy składników odniesione są do 10 g wolframu.

Tablica 1

Tlenek metalu	Wprowadzona ilość tlenku metalu g
Glinowy tlenek $Al_2O_3$	0,0189
Srebra tlenek $Ag_2O$	0,0107
Arsenu trójtlenek $As_2O_3$	0,0132
Kobaltowo-kobaltowy tlenek $Co_3O_4$	0,0136
Chromowy tlenek $Cr_2O_3$	0,0146
Miedziowy tlenek $CuO$	0,0125
Żelazowy tlenek $Fe_2O_3$	0,0143
Cynowy tlenek $SnO_2$	0,0127
Krzemu dwutlenek $SiO_2$	0,2139
Niklawy tlenek $NiO$	0,0127
Ołowiany tlenek $PbO$	0,0108
Antymonu czterotlenek $Sb_2O_4$	0,0126
Bizmutawy tlenek $Bi_2O_3$	0,0112
Magnezowy tlenek $MgO$	0,0166
Manganawo-manganowy tlenek $Mn_3O_4$	0,0139
Wolframu trójtlenek $WO_3$	12,4218

Wzorec A jest podstawą do uzyskania dalszych wzorców roboczych przez odpowiednie jego rozcieńczenie czystym trójtlenkiem wolframu.

Skład wzorców roboczych podano w tabl. 2.

Tablica 2

Wzorec wyjściowy g	Trójtlenek wolframu jako podłoże, g	Otrzymane stężenie pierwiastków, Mc, %	Otrzymane stężenie krzemu, %	Oznakowanie wzorców roboczych
0,3 A	0,7	0,03	0,3	W-1
0,1 A	0,9	0,01	0,1	W-2
0,1 W-1	0,9	0,003	0,03	W-3
0,1 W-2	0,9	0,001	0,01	W-4

W celu sporządzenia wzorca podstawowego A przygotować materiały wyjściowe przez prażenie trójtlenku wolframu w temperaturze  $800^{\circ}C$  w ciągu 2 h, oraz wysuszenie tlenków badanych pierwiastków w temperaturze  $120^{\circ}C$  do stałej masy. Następnie odważone ilości tlenków metali, zgodnie z tabl. 1 ucierać w moździerz agatowym zaczynając od tlenków najbardziej twardych, np. trójtlenek glinu, trójtlenek chromu, dodając do nich kolejno tlenki o coraz mniejszej twardości. Trójtlenek wolframu ucierać w oddzielnym moździerz. Połączyć mieszaninę tlenków metali z podłożem trójtlenku wolframu, mieszać w ciągu 1 h, następnie dodać alkoholu etylowego do otrzymania konsystencji papki i mieszać przez 3 h uzupełniając odparowany alkohol. Po odparowaniu alkoholu w temperaturze  $70^{\circ}C$  i wysuszeniu wzorca w suszarce w temperaturze  $140^{\circ}C$  ucierać powtórnie na sucho przez 1 h. Wzorce robocze przygotować przez rozcieńczenie wzorca A trójtlenkiem wolframu wg tabl. 2. Każdy wzorec roboczy należy przy-

gotować w taki sam sposób jak wzorec podstawowy A. Sprawdzić jednorodność wzorców roboczych wykonując serię zdjęć z kilkunastu oddzielnych odważek każdego wzorca w warunkach wg 5 i 6.

### 5. Przygotowanie próbek i aparatury

a) **Przygotowanie próbek.** Próbkę badanego materiału oczyścić w zależności od rodzaju zanieczyszczeń powierzchniowych wg arkusza mniejszej normy 00, oraz utlenić do postaci trójtlenku wolframu w temperaturze  $750 \div 850^{\circ}C$ . Każdą próbkę badaną oraz każdą próbkę wzorcową należy wymieszać z proszkiem grafitowym w stosunku 1 : 1. Proszek grafitowy powinien zawierać 4% chlorku sodowego. Czas mieszania grafitu z chlorkiem sodowym powinien wynosić 20 min, czas mieszania grafitu z próbką — najmniej 10 min.

Dla każdego wzorca i każdej próbki zmieszanej z grafitem przygotować po 3 równoległe odważki, każda o masie 50 mg i umieścić je w kraterkach elektrod węglowych. Elektrody węglowe przygotować wg b) i rysunku. Za pomocą pręta wolframowego z płasko zakończonym końcem ubić próbkę w elektrodzie. Po ubiciu, materiał w kraterze elektrody powinien znajdować się najmniej 0,5 mm poniżej krawędzi elektrody. Ucieranie, mieszanie z grafitem i napełnienie elektrod należy wykonać w identyczny sposób dla wszystkich wzorców i badanych próbek.

Przed wykonaniem zdjęć, elektrody napełnione materiałem wzorcowym i badanym należy wysuszyć w suszarce w temperaturze  $140^{\circ}C$  w ciągu 2 H.

b) **Przygotowanie aparatury.** W celu otrzymania spektrogramów należy stosować następujące warunki pracy aparatury spektralnej:

a) szerokość szczeliny spektrografu PGS-2 — 0,020 mm,

b) trójsoczewkowe oświetlenie szczeliny spektrografu,

c) przesłona na soczewce pośredniej -5,

d) międzeelektrodowa przerwa analityczna 2 mm,

e) wzbudzenie próbek w łuku prądu stałego 10 A,

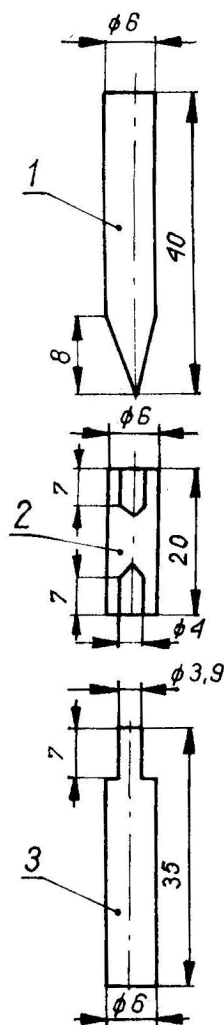
f) elektrody węglowe — elektroda dolna: długość 20 mm  $\varnothing$  6 mm, drążona obustronnie, krater  $\varnothing$  4 mm, głębokość 7 mm; elektroda górna: długość 40 mm zatoczona na stożek o kącie wierzchołkowym  $40^{\circ}$ , czas przedpalenia 20 s w łuku prądu zmiennego 12 A.

g) czas ekspozycji próbek — 50 s, bez przedpalenia,

h) szerokość szczeliny mikrofotometru GII — firmy Zeiss — 0,03 mm,

i) wysokość szczeliny mikrofotometru — 16 mm,

j) pomiary wychyleń galwanometru na skali W.



BN-80/0897-02.03

Kształt i układ elektrod przy oznaczaniu zanieczyszczeń w tlenku wolframu

1 — elektroda górna, 2 — elektroda dolna z badaną próbką,  
3 — wspornik dla dolnej elektrody

**6. Wykonanie oznaczania.** Po ustawieniu spektrografu wg 5, oraz założeniu kasety z płytą fotograficzną, przygotowane wg 5a) elektrody z próbkami wzorcowymi i badanymi zamocowywać kolejno w statywie spektrografu tak, aby za każdym razem elektroda dolna i górna były ustawione koncentrycznie względem siebie, oraz aby przerwa analityczna wynosiła 2 mm i znajdowała się w osi optycznej układu oświetlającego spektrografu. Następnie wzbudzić próbkę przez 50 s włączając poprzez wyłącznik zegarowy generator łuku prądu stałego. Wykonać na przemian, kolejno, trzykrotnie widmo każdego wzorca oraz analizowanej próbki.

Po zarejestrowaniu widm wszystkich przygotowanych wzorców i próbek, poddać płytę procesowi obróbki fotograficznej. Temperatura wywoływacza A71 powinna wynosić 20°C, czas wywoływania 5 min. Podczas wywoływania należy zapewnić ciągły i równomierny ruch

wywoływacza po całej powierzchni płyty. Po 5 min przerwać wywoływanie zanurzając płytę na 20 s w 4-procentowym roztworze kwasu octowego, następnie garbować płytę w nasyconym roztworze alunu chromowo-potasowego w ciągu 20 s. Zanurzyć w utrwalaczu w ciągu 10 ÷ 15 min, płukać w bieżącej wodzie w ciągu 15 ÷ 20 min, następnie jednorazowo w wodzie destylowanej i suszyć w sposób naturalny na powietrzu, lub za pomocą suszarki w temperaturze nie wyższej niż 35°C. W zarejestrowanych na płycie spektralnej widmach próbek wzorcowych i badanych mierzyć zaczernienia linii spektralnych pierwiastków wg długości fal podanych w tabl. 3. Pomiary wykonać za pomocą mikrofotometru ustawionego wg 5.

Wartości zaczernień linii spektralnych odczytać na skali  $W$ .

Tablica 3

Pierwiastek	Długość fali, nm
Srebro	328,07
Glin	257,50
Arsen	234,98
Bismut	306,77
Kobalt	242,49
Chrom	284,32
Miedź	327,40
Żelazo	248,33
Magnez	277,98; 280,27
Mangan	260,57
Nikiel	305,08
Ołów	283,31
Antymon	259,61
Krzem	298,75
Cyna	284,00

**7. Obliczanie wyników.** Z wartości zaczernień linii pierwiastków w próbkach wzorcowych sporządzić dla każdego pierwiastka krzywe wzorcowe odkładając na papierze pół logarytmicznym na osi liniowej wartości zaczernień linii spektralnych ze skali  $W$ , na osi logarytmicznej stężenie pierwiastka w procentach. Na podstawie pomiarów wartości zaczernień linii spektralnych pierwiastków w próbkach badanych odczytać z krzywych wzorcowych zawartości procentowe tych pierwiastków.

Przy sporządzaniu krzywych wzorcowych i wyznaczaniu zawartości oznaczanych pierwiastków należy przyjąć wartości średnie z fotometrowania trzech widm wzorców i trzech widm próbek.

**8. Różnice między wynikami równoległych oznaczeń** nie powinny przekraczać:

- przy zawartości krzemu do 0,01 — 0,003%,
- przy zawartości krzemu powyżej 0,01 do 0,1 — 0,005%,
- przy zawartości krzemu powyżej 0,1 do 0,3 — 0,02%,
- przy zawartości pozostałych pierwiastków do 0,001 — 0,0005%,
- powyżej 0,001 do 0,01 — 0,001%,
- powyżej 0,01 do 0,03 — 0,005%.